

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Кафедра общей физики - I
Направление «Прикладные математика и физика»



МОДИФИКАЦИЯ ЧАСТИЦ МЕЛАМИН- ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЕ

Бакалаврская работа студента

Мироновой Ирины Игоревны

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., проф. **Карасев В.Ю.**

Рецензент:
к. ф.-м. н., доц. **Бутурлимова М.В.**

Санкт-Петербург
2017

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. Теоретическая часть	4
1.1. Краткий обзор Экспериментов с пылевой плазмой	4
1.2. Имеющийся опыт по модификации поверхности полимерных материалов	5
Выводы к главе 1	6
Глава 2. Экспериментальная часть	7
2.1. Описание проведенного эксперимента	7
2.2. Сканирование частиц с помощью электронного микроскопа.....	10
2.3. Компьютерная обработка данных анализа полей высот	11
Выводы к главе 2	11
Глава 3. Анализ и обсуждение результатов эксперимента	12
3.1. Анализ полученных результатов	12
3.2. Обсуждение возможных механизмов модификации	16
3.3. Перспективы дальнейшей работы	17
Выводы к главе 3	17
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	18
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	19
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	20

Введение

Пылевая плазма, как и обычная плазма является ионизированным газом, только в отличие от нее она содержит в себе еще и пылевую компоненту – левитирующие заряженные макроскопические частицы конденсированного вещества. Эти частицы создают в плазме структуры различной степени упорядоченности. Изучение пылевой плазмы бурно развивается, поскольку такое состояние очень распространено во вселенной, в основном в астрообъектах, таких, как кометные хвосты, кольца планет, межзвездные облака. Звёзды – это сгустки плазмы, ионизованного газа с температурой в десятки и сотни миллионов градусов. По оценкам, если не учитывать темную материю, в нем находится более 95% материи.

Для изучения свойств пылевой плазмы ее создают в лабораторных условиях, используя плазму тлеющего или ВЧ разряда и различные по размеру, форме и составу микрочастицы. Такую лабораторную пылевую плазму часто называют комплексной плазмой. Пылевая компонента вносит в свойства плазмы кардинальные изменения, коренным образом отличающие комплексную плазму от обычной многокомпонентной.

Свойства плазмы составляют основу современных технологий, область применения которых обширна. Актуальность данной области физики плазмы заключается в наличии пылевых частиц в различных технологических процессах, связанных с плазмой (плазменное травление, производство микрочипов, плазменное напыление, производстве тонких пленок и наночастиц), что часто может играть для этих процессов очень важную роль [1].

Также можно сказать, что при изучении пылевой плазмы возникают все новые и новые возможности для ее применения, например для сортировки пылевой компоненты или, как в данной работе, для травления поверхностей микрочастиц, изменения их заряда и размера.

Все это объясняет то, что после 1924 года и первого наблюдения пылевой плазмы Ленгмюром, эта область получила широкое развитие в 1990-х годах, когда была обнаружена кристаллизация пылевой компонент. Она активно развивается по сей день, и сейчас в ней совершаются удивительные открытия, наблюдаются необычные явления, требующие понимания и объяснения. Благодаря уникальным свойствам пылевой плазмы и простоте ее лабораторного получения она успешно применяется для решения многих фундаментальных и прикладных задач.

Глава 1. Теоретическая часть

1.1. Краткий обзор Экспериментов с пылевой плазмой

Началом экспериментов с пылевой плазмой принято считать первое наблюдение в 1924 году пыли в газовой камере Нобелевским лауреатом (по химии 1932 г.) Ирвингом Ленгмюром [2]. Позже Лайман Спицер в 40-х гг. XX века предположил, что в межзвездном пространстве всюду встречаются пылевые частицы, заряжающиеся под действием ультрафиолета [3]. Еще один Нобелевский лауреат по физике (1970), Ханнес Альвфен предположил, что именно коагуляция пылевых частиц в звездных туманностях приводит к образованию комет и планет. Эти теории были предпосылками к будущим экспериментальным исследованиям в области пылевой плазмы.

Однако, особый интерес к изучению свойств пылевой плазмы проявился только в середине 1990-х гг., когда экспериментально были получены плазменные квазикристаллы – упорядоченные структуры заряженных пылевых частиц [4]. В это время кристаллические структуры наблюдались при различных режимах разряда и типах плазмы.

В настоящее время можно выделить следующие три направления исследований в этой области: изучение кристаллизации пылевой компоненты; исследование зарядки частиц, взаимодействия их друг с другом и с плазмой; рассмотрение линейных и нелинейных волн в пылевой плазме. Эта работа относится ко второму направлению, где изучаются элементарные процессы и взаимодействия компонент комплексной плазмы. Также за рамками выделенных направлений необходимо отдельно упомянуть про исследования плазменных кристаллов в условиях микрогравитации на борту орбитального комплекса «Мир» [5] и на Международной космической станции [6].

В наше время исследования в области пылевой плазмы успешно и бурно развиваются, что дает надежду на то, что ученым откроются все новые и новые темные пятна и будут совершаться все более удивительные открытия.

1.2. Имеющийся опыт по модификации поверхности полимерных материалов

В данной работе производится модификация поверхностей полимерных частиц пылевой плазмой. До этого экспериментов по изучению этого процесса не производилось. Поэтому возникает необходимость в описании имеющегося опыта по модификации поверхностей полимерных материалов с помощью плазмы. Такой процесс называется плазмохимической модификацией поверхности [7]. Наиболее важной особенностью процесса является то, что модифицируется только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой. Его толщина, по разным оценкам, может составлять от 100 ангстрем до нескольких тысяч нанометров. Основная же масса полимера не изменяется, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства исходного материала. Процессы плазмохимической модификации полимеров проводят с использованием низкотемпературной плазмы, т.е. плазмы, температура рабочего газа которой имеет значение порядка 300К [8,9]. Для этих целей используют низкочастотные, высокочастотные, тлеющие, а также СВЧ-разряды.

При модификации в плазме возможно протекание ряда как физических, так и химических процессов, причины возникновения которых сильно зависят в равной степени от химического состава газа разряда, и от строения и состава полимера. В первую очередь, таким процессом является травление поверхности, которое приводит к снижению массы полимера и к образованию сильнолетучих продуктов деструкции. Также, это процесс окисления приповерхностного слоя полимеров в воздушной и кислородной плазме, которое наблюдается для большого числа различных полимерных материалов. Разряд в атмосфере инертных газов и воздуха может приводить к сшиванию поверхностного слоя для некоторых полимеров и изменять их диффузионные характеристики. И, наконец, при помощи плазмы возможно осуществить прививку очень тонких слоев полимеров различного химического происхождения, что позволяет коренным образом изменить поверхностные характеристики материала, являющегося подложкой. Следует понимать, что перечисленные выше физико-химические процессы при плазмохимической модификации часто наблюдаются либо все одновременно, либо несколько из них в различных сочетаниях.

При воздействии плазмы на поверхность полимера мы можем изменять, в основном, его контактные свойства: смачивание, адгезию к тонким слоям металла, наносимого с помощью вакуумного распыления и другими методами, способность поверхности материала к склеиванию, сцепление используемых при печати красителей и т.п.

Анализируя имеющийся опыт плазмохимической модификации можно использовать его для изучения модификации поверхности пылевой компоненты комплексной плазмы, что было проделано в данной работе.

Выводы к главе 1

Для модификации поверхности полимерных материалов часто используют плазму тлеющего и ВЧ разрядов [8]. С их помощью можно изменить химические и физические свойства материала. На модификацию влияет множество различных факторов связанных как с самим материалом, так и с плазмой. С другой стороны, пылевая плазма до сих пор не использовалась для такой модификации и, соответственно, факторы, влияющие на изменение поверхности частиц в пылевой плазме, практически не изучены.

В настоящей работе описан эксперимент, проведенный научной группой профессора Карасева В.Ю. [10, 11], по воздействию плазмы стратифицированного тлеющего разряда в неоне на полимерные микрочастицы. После нахождения в плазменно-пылевых ловушках в течение некоторого времени частицы извлекались и передавались в сектор электронной микроскопии ИТМО. Методы растровой сканирующей электронной микроскопии (РСЭМ) позволили получить изображения модифицированных поверхностей и оценить изменения размера и рельефа отдельной частицы.

Задачей данной работы было:

- Описать эксперимент с частицами меламин-формальдегида (MF-R), которые подвергались воздействию плазмы тлеющего разряда в неоне;
- Описать методику анализа изображений, полученных средствами РСЭМ;
- Качественно оценить модификацию поверхности микрочастиц и изменение их размера.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Описание проведенного эксперимента

Пылевая плазма является характерным примером вещества в экстремальном состоянии, то есть вещества с аномально высокой концентрацией энергии [12]. В том случае, если пылевые частицы имеют электростатическую силу взаимодействия, много большую ее тепловой, ее пылевая компонента обладает корреляциями и сильной связью. Комплексная плазма в земных лабораторных условиях создается в специальных газоразрядных камерах (обычно ее изготавливают в форме вертикальной цилиндрической трубки), где реализуется газоразрядная плазма с областями сильного электрического поля, достаточно большого для того, чтобы компенсировать силу тяжести и удерживать пылевые гранулы [13]. Эти области называются стратами и используются как пылевые ловушки. В них частицы могут находиться необходимое для конкретного эксперимента время. Для детектирования и визуализации левитирующие частицы в стратах можно подсветить лазером, они эффективно отражают свет, что позволяет видеть их невооруженным глазом.

Для проведения эксперимента была изготовлена специальная разрядная камера из стекла необычной формы, которая схематично изображена на Рис.1. Она состоит из вертикальной трубки (длиной 10 см и радиусом 0.7 см), где формируется стратифицированный разряд с помощью электродов (1) и (2) и левитируют частицы в пылевых ловушках (3); контейнера с сетчатым дном, управляемого извне с помощью магнита, для подачи пылевой компоненты (4); также управляемой магнитом подвижной каретки с платформой для сбора частиц (5); вакуумных кранов для изъятия и помещения контейнера и каретки (6).

Для данного эксперимента было необходимо поддерживать стабильный тлеющий разряд в газоразрядной камере. Для этого был использован газ неон при давлении $p=0.4$ торр и токе $i=2.5$ мА. В верхней части камеры располагался специальный контейнер с сетчатым дном, из которого извне полости камеры при помощи магнита вбрасывались монодисперсные сферические частицы меламин-формальдегида MF-R диаметром $d=7.3\pm 0.4$ мкм и плотностью 1.5 г/см³. Выбор монодисперсных сферических частиц был продиктован ожидаемыми результатами.

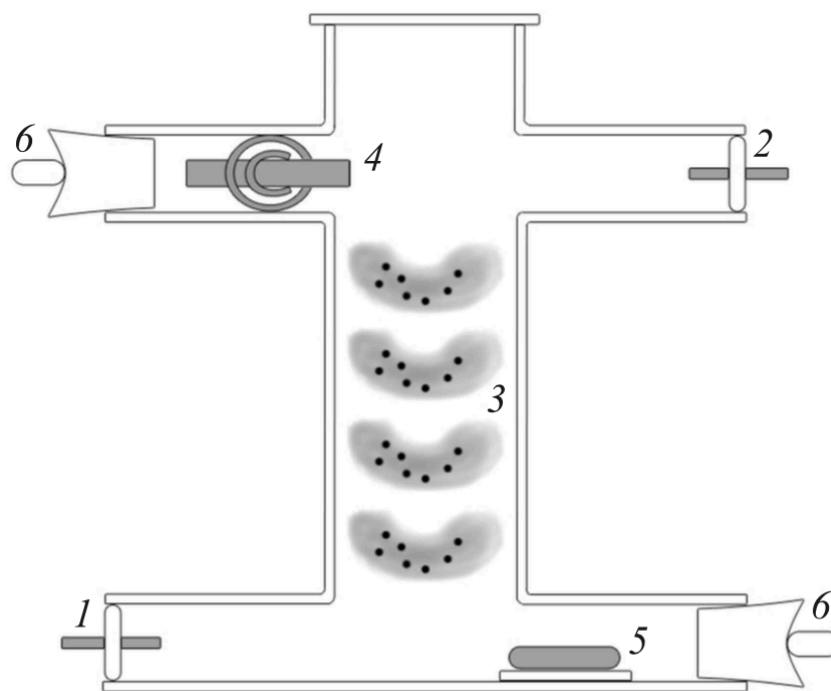


Рис.1 Разрядная камера: 1 – катод, 2 – анод, 3 – страты с левитирующими частицами, 4 – контейнер с порошком MF-R, 5 – платформа для сбора частиц, 6 – вакуумные краны.

Была проведена серия экспериментов с различным временем левитации пылевой компоненты в плазме [14]. В каждом из них частицы вбрасываются из контейнера и тут же приобретают отрицательный электрический заряд порядка 10^5 элементарных, зависают в одной из страт разряда, в так называемой пылевой ловушке. В этой области напряженность электрического поля наиболее высока, что позволяет осуществить баланс сил, действующих на каждую гранулу. В ловушке частицы образуют структуры различной степени упорядоченности и могут удерживаться необходимое время, в данной экспериментальной работе оно менялось от 5 до 25 минут. По прошествии выбранного времени под страты с левитирующими частицами также с помощью магнита перемещается управляемая каретка с платформой для сбора частиц. При выключении разряда частицы под действием силы тяжести падают на эту специальную платформу и извлекаются из разрядной камеры через предусмотренный для этого вакуумный кран. Платформа для сбора представляет собой предметный столик из алюминия диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. В дальнейшем исследование поверхности электронным микроскопом производилось на этом же предметном столике. На Рис. 2 представлено изображение поверхности предметного столика с частицами, полученное с помощью РСЭМ.

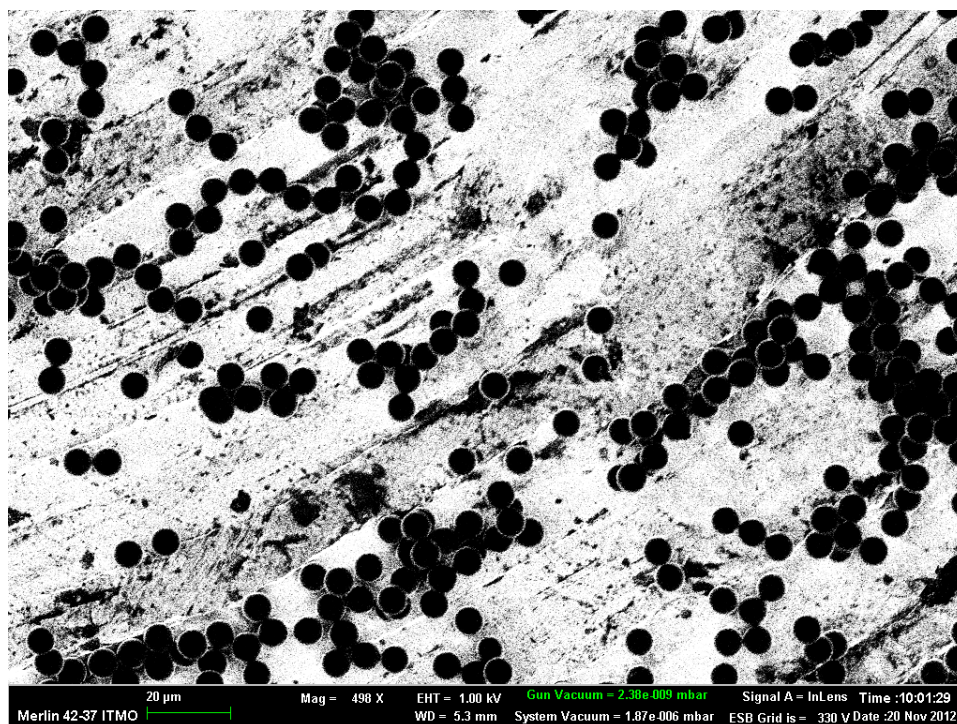


Рис. 2 Фрагмент предметного столика с частицами MF-R

В ходе работы было принято решение проверить размер исходных частиц с помощью средств электронной микроскопии. Как оказалось, реальный размер частиц отличается от данных, указанных производителем. По изображениям можно определить диаметр 7.3 ± 0.4 мкм (Рис. 3), а производителем указано значение 7.8 мкм. В дальнейшем при оценках использовался размер, полученный при непосредственном измерении.

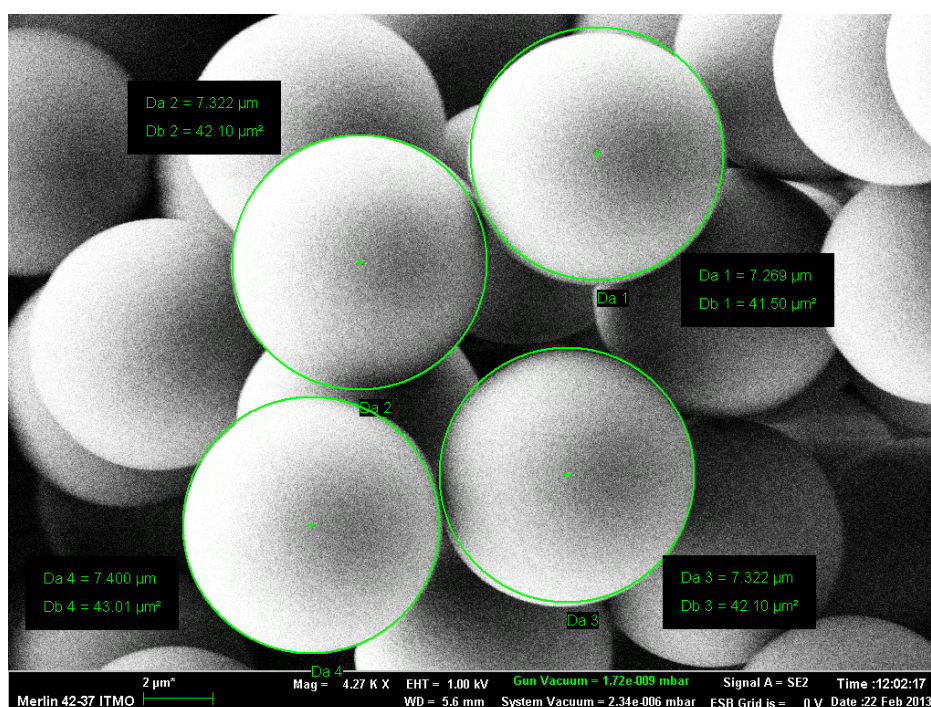


Рис. 3 Измерение диаметра вбрасываемых частиц MF-R

2.2. Сканирование частиц с помощью электронного микроскопа

Исследование поверхности частиц меламина-формальдегида осуществлялось с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа Merlin Zeiss. Принцип работы такого микроскопа заключается в следующем: узкий электронный пучок направляется на исследуемый образец. В результате взаимодействия между пучком электронов и образцом образуются вторичные электроны с низкой энергией, которые собираются детектором вторичных электронов. Интенсивность электрического сигнала детектора зависит от топографии образца в области взаимодействия. Таким образом, сканируя электронным пучком поверхность объекта, возможно получить карту рельефа просканированной зоны.

Исследование диэлектрических материалов методом РСЭМ имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать для получения контрастных и информативных изображений. Прежде всего на качество изображения влияет зарядка объекта электронами — она приводит к размытию границ контраста. Существуют два способа борьбы с этим явлением: «сдувание» заряда с поверхности объекта потоком азота и использование малых ускоряющих напряжений и максимально малых токов электронного пучка. Первый способ непригоден по причине неконтролируемого воздействия потока на частицы и их поверхность. Для уменьшения заряда частиц меламина-формальдегида использовался режим низких ускоряющих напряжений и малых токов электронного пучка [11]. Также важно отметить, что в отличие от атомного микроскопа у электронного отсутствует калибровка на глубину неоднородностей, то есть для получения размерных данных необходимо откалибровать электронный микроскоп, что также было проделано.

Пример полученных изображений можно увидеть на Рис. 4.

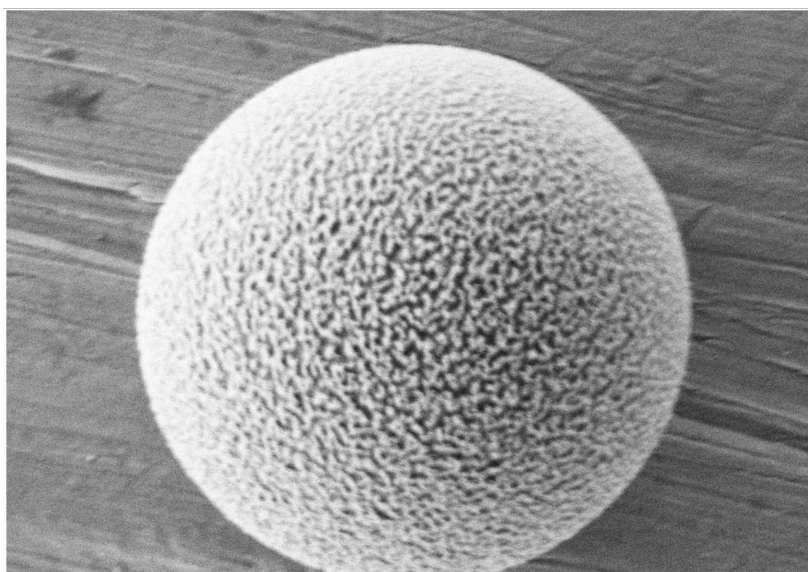


Рис. 4 Пример изображения частицы после нахождения в плазме

2.3. Компьютерная обработка данных анализа полей высот

При обработке полученных в РСЭМ снимков использовалась программа анализа полей высот и изображений Gwyddion. В [5,6] высота неровностей на поверхности частиц была определена в условных единицах – на изображениях это соответствовало градациям серого. В настоящей работе были получены размерные данные, характеризующие текстуру поверхности пылевых гранул. В частности, как информативный был предложен параметр R_a – шероховатость поверхности, которая определяется как усредненное на длине оценки абсолютное отклонение всех точек профиля от средней линии.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|.$$

Выводы к главе 2

В ходе работы была проведена серия экспериментов с монодисперсными сферическими частицами меламин-формальдегида для разного времени нахождения в плазме. Была изготовлена специальная газоразрядная камера с возможностью для сбора модифицированных частиц. Разработана и реализована уникальная методика по этому сбору. Изъятые частицы передавались для получения изображений на РСЭМ Merlin Zeiss. Полученные изображения обрабатывались программой анализа полей высот и изображений Gwyddion. В качестве размерного параметра была взята величина R_a - шероховатость поверхности.

Глава 3. Анализ и обсуждение результатов эксперимента

3.1. Анализ полученных результатов

Для качественного анализа модификации поверхности пылевой компоненты в плазме рассмотрим масштабированные изображения исходной и модифицированной частицы – Рис.5.

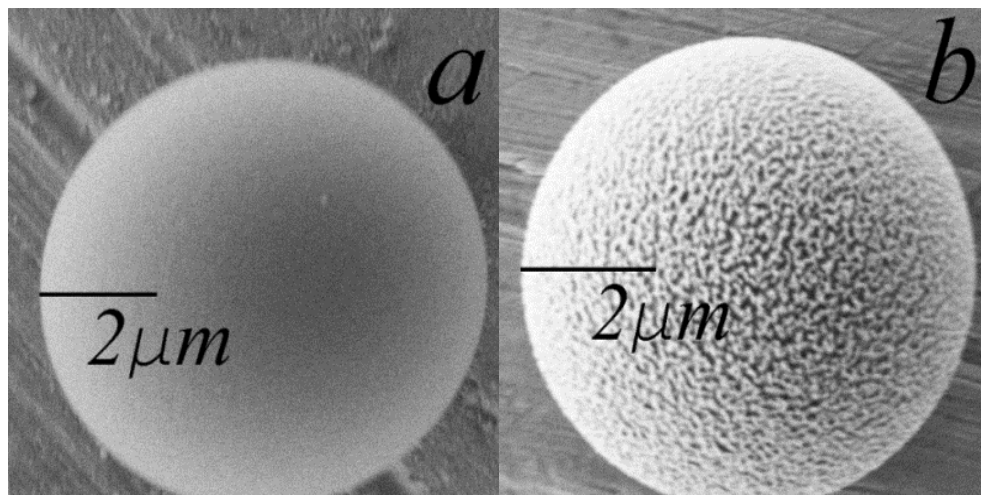


Рис.5 Изображение частицы до - *a*) и после нахождения в плазме - *b*).

Изучив полученные изображения, можно обнаружить всестороннюю и равномерную модификацию поверхности, появление на ней своеобразного «узора» травления (Рис. 6). Обнаружено, что частицы, подвергавшиеся воздействию плазмы имеют меньший радиус, чем исходные частицы. Качественно это можно описать следующим образом: существует обратная зависимость радиуса частицы от времени нахождения в плазме. На Рис. 7, где случайно в одну и ту же область предметного столика попали исходная и модифицированная частицы, видно, что пылевая гранула теряет большую часть своего объема, оставаясь при этом, что важно, сферически симметричной. Это можно использовать в количественных оценках массы, объема и заряда частиц, уточнив данные в других экспериментах с комплексной плазмой. Также хорошо видно, что поверхность после нахождения в плазме становится более шероховатой и неоднородной, что не может не влиять на химические и физические свойства материала, что также можно использовать на практике.

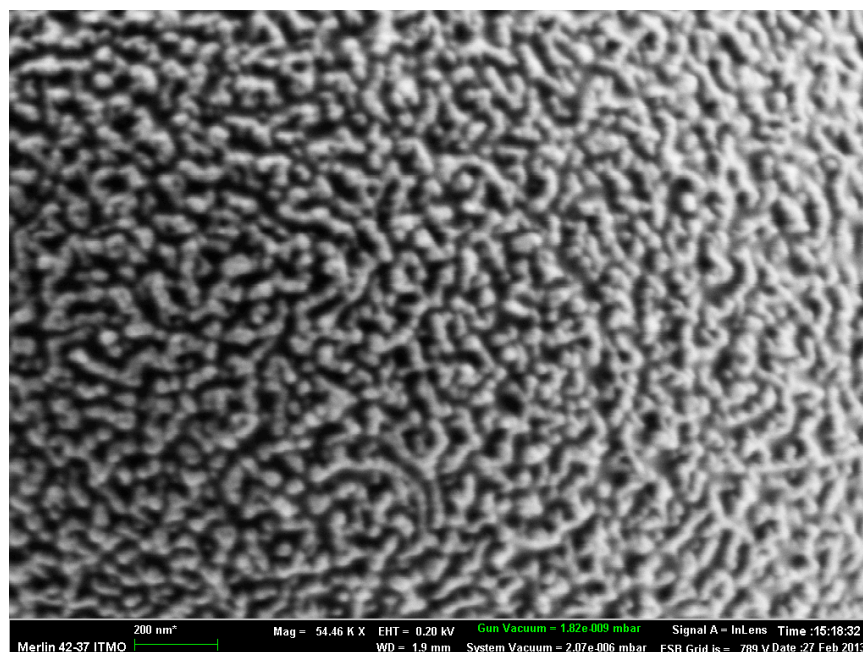


Рис. 6 Крупный план поверхности модифицированной частицы после 20 минут в плазме. Борозды на поверхности создают своеобразный «узор» травления.

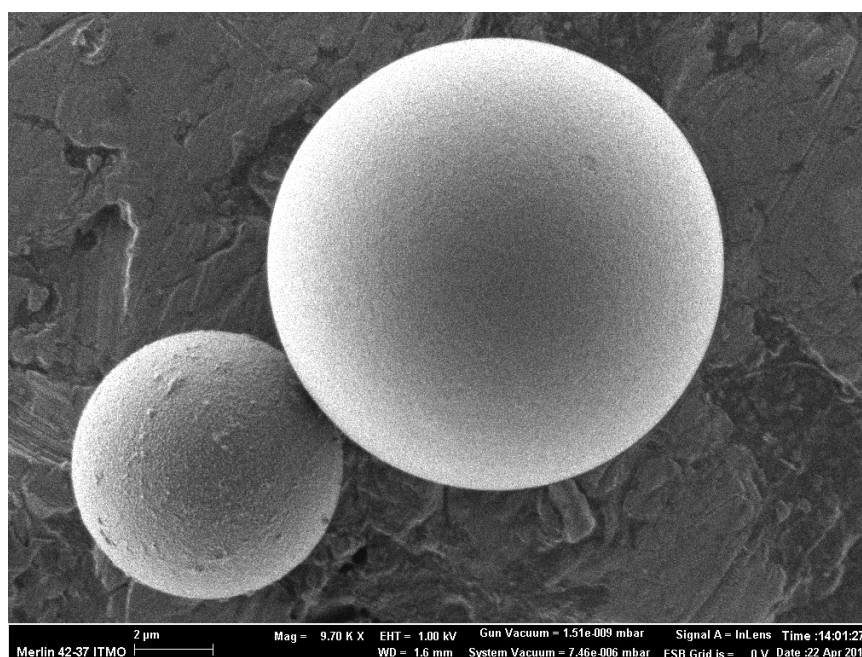


Рис. 7 На фотографии две частицы MF-R: слева после нахождения в плазме, справа – исходная частица.

Перейдем к количественному анализу. Обсудим полученные результаты. На Рис. 8 представлены профили поверхности и фрагменты изображений, полученных с помощью электронного микроскопа для исходных частиц и частиц, побывавших в разряде. Средняя линия профиля соответствует нулевому значению высоты z , длина оценки – 800 нм. Получены величины максимального и среднего отклонения от нулевого значения.

Максимальное отклонение от средней линии оказалось равным: для исходных частиц 23 ± 5 нм (*a*), для модифицированных 65 ± 7 нм (*b*). Усредненное отклонение для исходных частиц 10 ± 3 нм, для модифицированных 21 ± 3 нм.

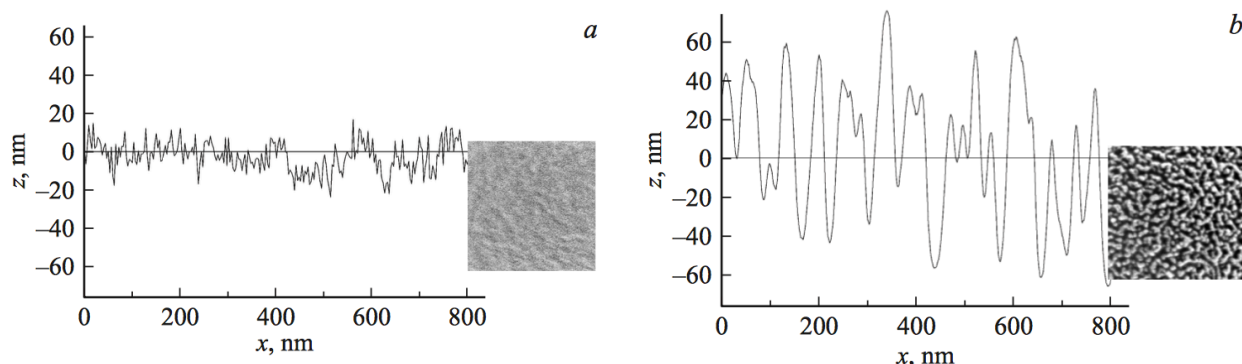


Рис. 8 Профили поверхности частиц: *a* – исходные, *b* – после 20 минут пребывания в плазме. Справа приведены фрагменты изображений поверхности, полученных на РСЭМ.

По данным графикам профилей хорошо видно, что текстура поверхности частиц под воздействием плазмы изменяется: увеличиваются усредненное и максимальное отклонения от средней линии, также можно наблюдать увеличение расстояния между соседними локальными максимумами. Однако важно отметить, что как в исходных, так и в модифицированных частицах абсолютные отклонения от средней линии находятся в наноразмерном диапазоне.

В диапазоне от 5 до 25 мин. воздействия плазмы в ходе серии опытов была экспериментально получена зависимость диаметра частиц меламин-формальдегида и параметра R_a от времени пребывания в разряде. Эти зависимости изображены на Рис. 9. Как видно из этих графиков, изменения размера и шероховатости частиц являются согласованными между собой. Первые 5–10 мин. изменения диаметра и шероховатости незначительные, что может указывать на нагрев частицы в этот период до определенной температуры [11]. Затем частицы начинают резко уменьшаться в размере и приобретают рельефную, «изрытую» поверхность (это происходит на временах 20, 25 мин.). Характерный изгиб на графиках *a* и *b*, характеризующийся временем 15 мин., указывает на изменение скорости протекающих в поверхностном слое частицы процессов, приводящих к модификации.

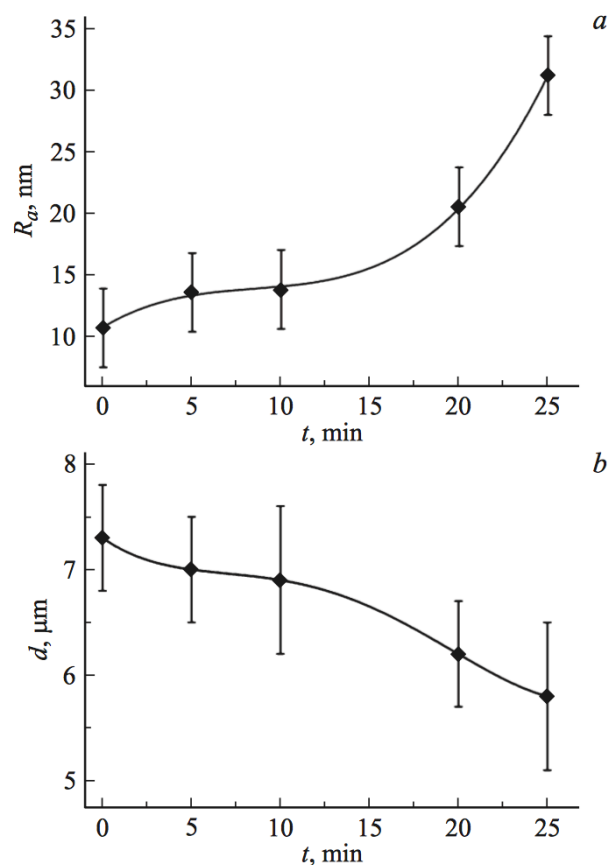


Рис. 9 Зависимости шероховатости поверхности R_a (a) и диаметра частиц d (b) от времени пребывания в плазменно-пылевой ловушке.

Также необходимо отметить, что максимальное время 25 min для оценки модификации поверхности было выбрано не случайно. Дело в том, что после указанного времени после 25 минут воздействия плазмы частицы расплавляются, полностью теряя свою сферическую форму, на них появляются «кратеры», что можно увидеть на Рис. 10.

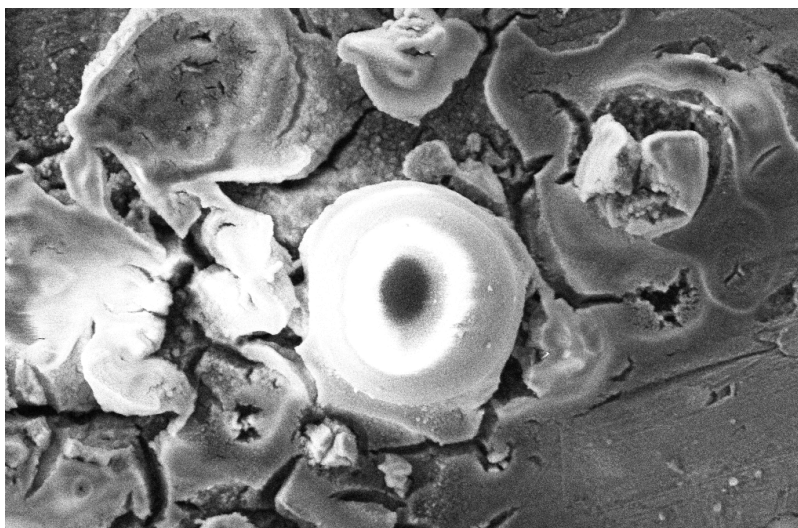


Рис. 10 Частица MF-R после 30 минут нахождения в плазме

3.2. Обсуждение возможных механизмов модификации

В ходе анализа изображений была выдвинута теория о механизме модификации. Во-первых, было проверено, влияет ли на размер и структуру поверхности частиц нахождение их под вакуумом, то есть без помещения их в плазму. Результаты показали полное отсутствие изменений. Во-вторых, необходимо было определить, влияет ли на частицу пучок электронов без создания плазмы. Для этого образцы частиц были помещены под электронный микроскоп и облучены пучком электронов с энергией до 10^3 эВ, что существенно превышает энергию электронов в пылевой плазме. Результаты также не выявили изменений. Кроме того, заметим, что в условиях пылевой плазмы радиационное взаимодействие с поверхностью частиц не играет роли, как отмечалось ранее в работе [15]. Тогда возможные механизмы модификации могут быть связаны с контактными взаимодействиями пылевой частицы с ионами и атомами. При этом взаимодействие с атомами должно быть стабилизирующим и равномерным. В эксперименте явно наблюдаются как временные зависимости, так и пространственные, то есть неравномерная структура модификации. Поэтому мы заключаем, что модификация частиц меламин-формальдегида в пылевой плазме происходит именно под действием ионов, попадающих на поверхность пылевой частицы.

Предполагается, что в процессе поддержания стационарного заряда микрочастицы подвергаются воздействию потока ионов плазмы, который нагревает частицу до температуры плавления, так и происходит травление поверхности. С помощью выражения для ионного тока можно рассчитать количество ионов, попадающих в единицу времени на поверхность частицы,

$$I_i = e\sqrt{8\pi}a^2n_i v_{Ti} \left(1 + \frac{eU}{kT_i}\right),$$

где U — плавающий потенциал частицы, n_i — концентрация ионов, T_i — их температура, v_{Ti} — тепловая скорость, a — радиус частицы. В условиях эксперимента энергия ионов в низкотемпературной плазме 0.03 эВ, заряд частиц порядка 10^5 элементарных, число ионов, попадающих в единицу времени на поверхность частицы, — 10^9 . По численным оценкам, сделанным в [10,11] с помощью кулоновской модели, ионы, ускоренные полем заряженной частицы, достигают энергий порядка 10 эВ. Такой энергии достаточно, чтобы разогреть частицы до температуры плавления (для меламин формальдегида — около 350°C). Таким образом, можно заключить, что модификация поверхности пылевой гранулы происходит за счет потока ионов, направленного на частицы, находящиеся в страте.

3.3. Перспективы дальнейшей работы

Существует несколько направлений для развития метода модификации полимерных микрочастиц:

- Использование в эксперименте микрочастиц несферической формы, другого полимера или с другими исходными размерами. Подбор для них подходящих условий разряда.
 - Сбор более значительной статистики зависимостей шероховатости и диаметра частиц от времени
 - Определение характерных времен полной деградации для гранул различных полимерных материалов
 - Проведение эксперимента с использованием другого газа или смеси газов.
- Все это в будущем даст возможность более конкретно определить факторы, влияющие на модификацию частиц, и описать физические процессы в плазме разряда.

Выводы к главе 3

В ходе работы был проведен качественный и количественный анализ полученных в эксперименте результатов. По итогам него можно сделать следующие выводы:

- Монодисперсные сферические частицы MF-R 7.3 ± 0.4 мкм подвергаются всестороннему воздействию плазмы в плазменно-пылевых ловушках. В диапазоне времени нахождения в плазме от 5 до 25 минут сохраняется форма, изменяется диаметр частиц и шероховатость их поверхности;
- Зависимость изменения шероховатости от времени согласуется с изменением диаметра частиц на временах от 5 до 25 мин., величины максимального и среднего отклонения от нулевого значения при этом существенно увеличиваются, однако находятся в наноразмерном диапазоне.
- Установлено время полной деградации частиц MF-R 7.3 ± 0.4 мкм в плазме неона тлеющего разряда при условиях $p = 0.4$ торр, $i = 2.5$ мА, оно составляет 30 минут.

Заключение

В настоящей работе исследовано изменение текстуры поверхности полимерных частиц MF-R в пылевой плазме.

В ходе серии экспериментов монодисперсные сферические частицы меламин-формальдегида вбрасывались в плазму тлеющего разряда в неоне, реализованную в специальной разрядной камере, модифицированной для возможности осуществления сбора пылевых гранул. При подобранном токе разряда и давлении газа в этой камере частицы зависали в так называемых плазменно-пылевых ловушках и находились под воздействием плазмы в течение времени, меняющегося в пределах от 5 до 25 мин. После этого частицы извлекались, а собранный материал изучался с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа. Полученные изображения обрабатывались специальной программой для анализа полей высот и изображений Gwyddion.

В качестве полученных результатов установлена зависимость изменения диаметра и шероховатости поверхности от времени пребывания частиц в пылевой плазме. Обнаружено, что усредненные на длине оценки абсолютные отклонения всех точек профиля поверхности находились в наноразмерном диапазоне. После 20 минут нахождения в плазме оба этих значения увеличились более чем в 2 раза. Установлено время полной деградации частиц в условиях эксперимента, оно составило около 30 минут.

По итогам проведенного эксперимента была опубликована статья, с которой можно ознакомиться в приложении, а также определены перспективы дальнейшей работы, сделаны предположения о возможных причинах модификации поверхности частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-12-00094 «Исследование неравновесных самоорганизованных систем в низкотемпературной плазме».

Список используемой литературы

1. А.В. Ивлев, С.А. Храпак, В.И. Молотков, А.Г. Храпак. Введение в физику пылевой и комплексной плазмы. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект». 2017. – С. 6-17.
2. I. Langmuir, C. G. Fould, A. F. Detmer. // Science –1924. N 60, – P. 392-394.
3. L. Spitzer, Jr., // Ap. J. – 1941. N 93, – P. 369-379 .
4. В.Е. Фортов, А.Г. Храпак, С.А. Храпак, В.И. Молотков, О.Ф. Петров. Пылевая плазма // Успехи физических наук, – 2004. №5. – С. 495–544.
5. А.П. Нефедов, О.С. Ваулина, О.Ф. Петров и др. Динамика макрочастиц в тлеющем разряде постоянного тока в условиях микрогравитации // ЖЭТФ. – 2002. – Т. 122. – С. 778-788.
6. В.Е. Фортов, О.С. Ваулина, О.Ф. Петров и др. Динамика макрочастиц в пылевой плазме в условиях микрогравитации. // ЖЭТФ. – 2003. – Т. 126. – С. 798-815.
7. А.Б. Гильман, В.К. Потапов. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов // Прикладная физика, – 1995. – №3-4. – С. 14-21.
8. Х.Ясуда. Полимеризация в плазме. – М.: Мир. 1988. – 374 с.
9. A. Ricard. Reactive plasmas. – Paris : SFV. 1996. – 180 p.
10. М.А. Ермоленко, Е.С. Дзлиева, В.Ю. Карасев, С.И. Павлов, В.А. Полищук, А.П. Горбенко. Экспериментальное изучение деградации частиц в комплексной плазме // Письма в журнал технической физики, – 2015. – №24. – С. 77-82.
11. В.Ю. Карасев, В.А. Полищук, А.П. Горбенко, Е.С. Дзлиева, М.А. Ермоленко, М.М. Макар. Исследование модификации левитирующих сферических частиц меламинформальдегида в комплексной плазме // Физика Твёрдого тела, – 2016. – №5. – С. 1007-1010.
12. В.Н. Цытович, Г.Е. Морфилл, Х. Томас. Комплексная плазма: IV. Теория комплексной плазмы. Приложения // Физика плазмы. – 2004. – Т. 30. – №10. – С. 877–929.
13. В.Ю. Карасев, А.Ю. Иванов, Е.С. Дзлиева. Об упорядоченных пылевых структурах, формируемых в тлеющем разряде // ЖЭТФ. – 2008. – №133, – С. 460.
14. В.Ю. Карасев, Е.С. Дзлиева, И.Ч. Машек, В.А. Полищук, И.И. Миронова. Изменение текстуры поверхности полимерных материалов в пылевой плазме // Журнал технической физики. – 2017. – Т.87, – №3, – С. 473-475.
15. С.И. Мольков, В.Н. Савин. Механизмы зарядки пылевых частиц в плазме с учетом эмиссионных процессов // Физика плазмы. – 2017. – Т.43, – №2. – С. 193–202.

Изменение текстуры поверхности полимерных материалов в пылевой плазме

© В.Ю. Карасев,¹ Е.С. Дзалиева,¹ А.П. Горбенко,¹ И.Ч. Машек,¹ В.А. Полищук,^{1,2} И.И. Миронова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: v.karasev@spbu.ru

(Поступило в Редакцию 20 июня 2016 г.)

Исследовано изменение текстуры поверхности полимерных частиц в пылевой плазме. Монодисперсные сферические частицы меламин-формальдегида вбрасывались в плазму тлеющего разряда в неоне. При определенном токе разряда и давлении газа в разрядной трубке частицы зависали в плазменно-пылевых ловушках и находились под воздействием плазмы в течение времени от 5 до 25 min. Далее частицы извлекались, а собранный материал изучался с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа. Среди полученных результатов установлено изменение диаметра и шероховатости поверхности от времени пребывания частиц в пылевой плазме. Обнаружено, что усредненные на длине оценки абсолютные отклонения всех точек профиля поверхности находились в наноразмерном диапазоне. Установлено время полной деградации частиц в условиях эксперимента.

DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44259.1938

Изучение поверхностных слоев различных материалов и их модификации в связи с развитием нанотехнологий является актуальной темой исследований [1–3]. В [4–6] были опубликованы первые данные о воздействии пылевой плазмы на полимерные частицы. В работах было отмечено, что в условиях эксперимента происходит нагревание микрочастиц до температуры выше температуры плазмы. В настоящей работе мы продолжаем исследование частиц меламин-формальдегида, которые под воздействием плазмы уменьшаются в размерах и подвергаются всесторонней модификации поверхности [5–6]. В отличие от первых работ изменение текстуры поверхности определяется не в относительных, а в абсолютных значениях. Также вводится размерный параметр шероховатости поверхности.

Детали экспериментальной установки, в которой проводились вброс, удержание и последующее извлечение частиц, подробно описаны в [5]. В разрядной трубке зажигался стратифицированный тлеющий разряд при условиях: Ne, $p = 40$ Pa, $i = 2.5$ mA. Монодисперсные сферические частицы меламин-формальдегида (MF-R), которые вбрасывались в плазму разряда, имели диаметр 7.3 ± 0.4 μm , плотность 1.5 g/sm³. В подобранных условиях частицы зависали в плазменно-пылевых ловушках и находились под воздействием плазмы от 5 до 25 min. С помощью методики сбора и извлечения пылевых частиц [7–9] был подготовлен материал для дальнейшего изучения микросфер, побывавших в разряде.

Анализ изменений микрочастиц проводился с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа Merlin Zeiss. При обработке полученных снимков использовалась программа анализа полей высот и изображений Gwyddion. В зависимости от времени пребывания

частиц MF-R в плазме изменялся их размер и текстура поверхности, при этом сферическая форма сохранялась. В [5,6] высота неровностей на поверхности частиц была определена в условных единицах (на изображениях это

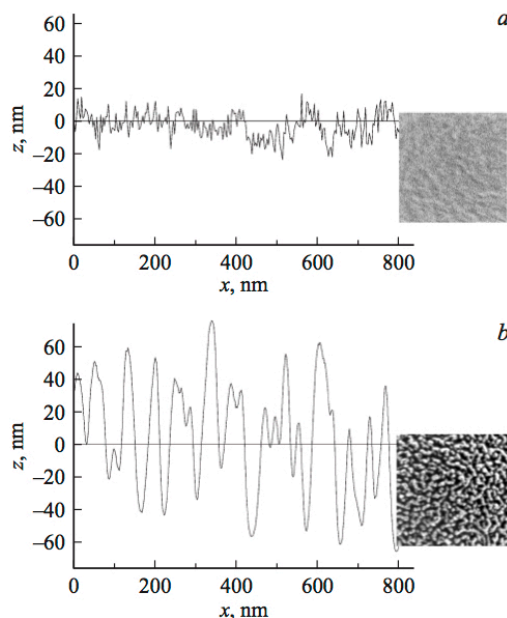


Рис. 1. Текстура поверхности частиц: *a* — исходные, *b* — после 20 минут пребывания в плазме в условиях: Ne, $p = 40$ Pa, $i = 2.5$ mA. Справа приведены фрагменты изображений поверхности, полученных на Merlin Zeiss.

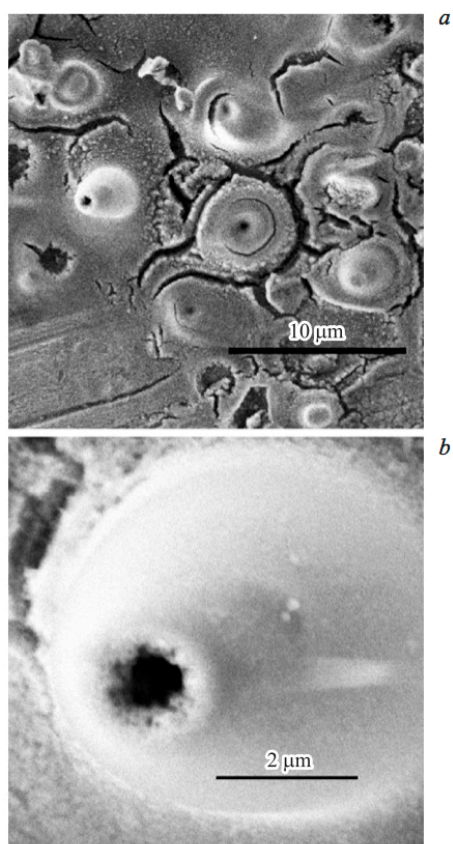


Рис. 2. Дegradация частиц MF-R после 30 min минут пребывания в плазме: *a* — расплавленные частицы на собирающей платформе, *b* — изображение одной из частиц в увеличенном масштабе.

соответствовало градациям серого). В настоящей работе были получены размерные данные, характеризующие текстуру поверхности частиц. В частности, как информативный был предложен параметр R_a , или шероховатость поверхности, которая определяется как усредненное на длине оценки абсолютное отклонение всех точек профиля от средней линии (согласно ГОСТ 25142MF-82):

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|. \quad (1)$$

Обсудим полученные результаты. На рис. 1 представлены профили поверхности и фрагменты изображений, полученных с помощью электронного микроскопа для исходных частиц и частиц, побывавших в разряде. Средняя линия профиля соответствует нулевому значению высоты z , длина оценки — 800 nm. Максимальное отклонение от средней линии оказалось равным: для

исходных частиц 23 ± 5 nm (*a*), для модифицированных 65 ± 7 nm (*b*). Усредненное отклонение для исходных частиц 10 ± 3 nm, для модифицированных 21 ± 3 nm.

Из рисунка видно, что текстура поверхности частиц под воздействием плазмы изменяется: увеличиваются усредненное и максимальное отклонения от средней линии, также увеличивается расстояние между локальными максимумами. В исходных и в модифицированных частицах абсолютные отклонения от средней линии находятся в наноразмерном диапазоне. Частицы, побывавшие в плазменно-пылевых ловушках 5 min и более, уменьшаются в диаметре. На временах более 30 min меламин-формальдегид расплавляется, частицы деградируют и утрачивают сферическую форму (рис. 2).

До полной деградации частиц в диапазоне от 5 до 25 min существует зависимость диаметра частиц MF-R и параметра R_a от времени пребывания в разряде. Как видно из рис. 3, изменения размера и шероховатости частиц согласованы между собой. Первые 5–10 min изменения диаметра и шероховатости незначительные. Затем частицы начинают резко уменьшаться в размере и приобретают рельефную, „изрытую“ поверхность (20, 25 min). Характерный изгиб на графиках *a* и *b* (15 min) указывает на изменение скорости деградации поверхности.

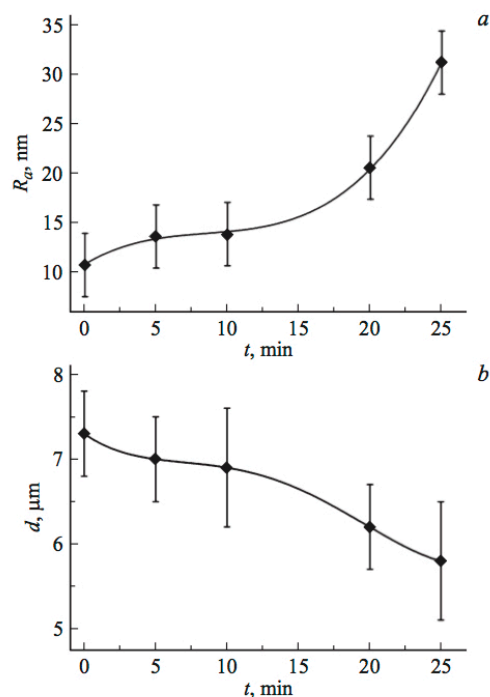


Рис. 3. *a* — изменение шероховатости поверхности R_a в зависимости от времени пребывания в плазме; *b* — изменение диаметра частиц d в зависимости от времени пребывания в плазме.

Было сделано предположение [6], что поверхность частиц к этому времени размягчается, а температура приближается к температуре плавления меламина-формальдегида (350°C). В условиях эксперимента определено характерное время для полной деградации частиц диаметром $7.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ — 30 min. В [6] была представлена модель и сделаны численные оценки. Разогрев частиц происходит под воздействием ионного потока, непрерывно идущего на поверхность пылевой частицы в процессе поддержания ее заряда. В условиях эксперимента энергия ионов в низкотемпературной плазме 0.03 eV, заряд частиц порядка $1 \cdot 10^5$ элементарных, число ионов, попадающих в единицу времени на поверхность частицы, $1 \cdot 10^9$. Ионы, ускоренные полем заряженной частицы, достигают энергий порядка 10 eV. Такой энергии достаточно, чтобы разогреть частицы MF-R до температуры плавления.

В результате эксперимента и обработки данных было обнаружено следующее:

1) сферические частицы MF-R $7.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ подвергаются всестороннему воздействию плазмы в плазменно-пылевых ловушках. В диапазоне от 5 до 25 min сохраняется форма, изменяется диаметр частиц и шероховатость их поверхности;

2) изменение шероховатости согласуется с изменением диаметра частиц на временах от 5 до 25 min, неровности поверхности при этом находятся в наноразмерном диапазоне (до 100 nm);

3) время полной деградации частиц MF-R $7.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ в неоновой плазме тлеющего разряда при условиях $p = 40 \text{ Pa}$, $i = 2.5 \text{ mA}$ составляет 30 min.

Настоящая работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 14-12-00094 „Исследование неравновесных самоорганизованных систем в низкотемпературной плазме“. В части электронно-микроскопических исследований — при поддержке гос. задания № 2014/190 Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] Пискарев М.С., Гильман А.Б., Щеголихин А.Н., Шмакова Н.А., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 5. С. 381–388.
- [2] Chan C.-M., Ko T.-M., Hiraoka H. // Surf. Sci. Report. 1996. Vol. 24. N 1–2. P. 1–54.
- [3] Maurer H.R., Kersten H. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. Vol. 44. P. 174029.
- [4] Карасев В.Ю., Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Новиков Л.А., Павлов С.И., Эйхвальд А.И., Полищук В.А. // Ученые записки Петрозаводского гос. ун-та. Серия: естественные и технические науки. 2014. Т. 2. № 8 (145). С. 91–96.
- [5] Ермоленко М.А., Дзлиева Е.С., Карасев В.Ю., Павлов С.И., Полищук В.А., Горбенко А.П. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 24. С. 77–82.
- [6] Карасев В.Ю., Полищук В.А., Горбенко А.П., Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Макара М.М. // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 5. С. 1007–1010.
- [7] Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Карасев В.Ю. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 7. С. 51–55.
- [8] Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Карасев В.Ю. // Физика плазмы. 2012. Т. 38. № 7. С. 591–596.
- [9] Karasev V.Yu., Dzlueva E.S., Ivanov A.Yu., Éikhsval'd A.I., Golubev M.S., Ermolenko M.A. // P. Rev. E. Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics. 2009. Vol. 79. N 2. P. 026406_1-6.